

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-88068

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 201/02

P D C

C 0 9 D 201/02

P D C

4/06

P D Q

4/06

P D Q

P D S

P D S

133/02

P F W

133/02

P F W

133/04

P F X

133/04

P F X

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-233486

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月3日

(71) 出願人 597143498

クラリアントアーゲー

スイス国、ツェーハー4132 ムッテンツ

1、ロートハウスシュトラッセ 61

(72) 発明者 原田 隆正

東京都港区赤坂8丁目10番16号 ヘキスト

インダストリー 株式会社内

(72) 発明者 工藤 隆範

埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストイ

ンダストリー株式会社 先端材料技術研究

所内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 守三郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物

(57) 【要約】

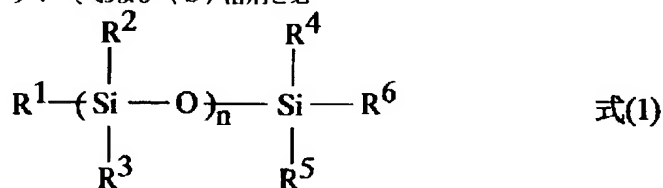
【課題】 密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性、耐熱性、平滑性の優れたコーティング組成物を提供する。

【解決手段】 (a) ポリマー、および (b) 溶剤を必

須成分とするコーティング組成物において、下記一般式

(1)

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一であるかまたは異なり、非置換のアルキル基、または置換基としてのアミノ基、シアノ基、水酸基、α-メルカプト基またはグリシジル基で置換されたアルキル基、非置換のフェニル基、またはジメチルシリル基で置換されたフェニル基、(p-アクリロキシメチル)フェネチル基、アルキルフェネチル

基、ベンジル基、ビニル基よりなる群から選択される基であり、R<sup>2</sup>~R<sup>5</sup>は、同一であるかまたは異なり、水素原子、アルキル基、アリール基、フルオロアルキル基；またはアルキル基またはアリール基で置換されたシロキサン基であり、nは、1~13の整数である）で表されるオルガノシロキサン化合物の少なくとも一種を含む。

1

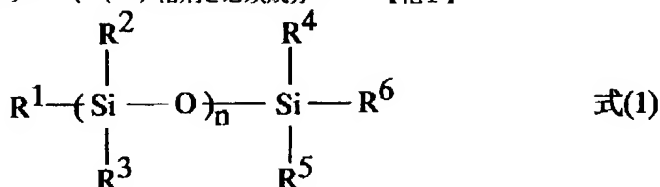
2

【特許請求の範囲】

\*とするコーティング組成物において、下記一般式(1)

【請求項1】 (a)ポリマー、(b)溶剤を必須成分\*

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一であるかまたは異なり、非置換のアルキル基、または置換基としてのアミノ基、シアノ基、水酸基、α-メルカプト基またはグリシジル基で置換されたアルキル基、非置換のフェニル基、またはジメチルシリル基で置換されたフェニル基、(p-アクリロキシメチル)フェネチル基、アルキルフェネチル基、ベンジル基、ビニル基よりなる群から選択される基であり、R<sup>2</sup>〜R<sup>5</sup>は、同一であるかまたは異なり、水素原子、アルキル基、アリール基、フルオロアルキル基；またはアルキル基またはアリール基で置換されたシロキサン基であり、nは、1〜13の整数である)で表されるオルガノシロキサン化合物の少なくとも一種を含むことを特徴とする上記コーティング組成物。

【請求項2】 (c)熱架橋剤をさらに含む請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項3】 (a)ポリマー成分が、アルカリ水溶液中に可溶または少なくとも膨潤するポリマーであって、

(d)活性線照射重合開始剤をさらに含む請求項1または2に記載のコーティング組成物。

【請求項4】 (e)重合可能な不飽和結合を有する化合物をさらに含む請求項3に記載のコーティング組成物。

【請求項5】 一般式(1)において、nが1〜9の整数であるオルガノシロキサンを含む請求項1〜4のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項6】 一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>6</sup>の少なくとも一方が、アミノアルキル基である化合物である請求項1〜5のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項7】 該コーティング組成物が、非溶媒成分重量に対して、該一般式(1)で表されるオルガノシロキサン化合物を少なくとも一種以上含み、かつ、その重量比率が0.1〜20重量%であることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載のコーティング組成物。

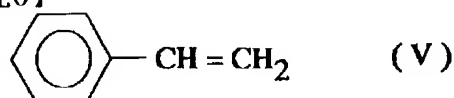
【請求項8】 ポリマー成分(a)が、少なくとも下記一般式(I)または(II)

【化2】

※

(式中、Rは、前記と同じ基を意味する)、下記一般式(V)

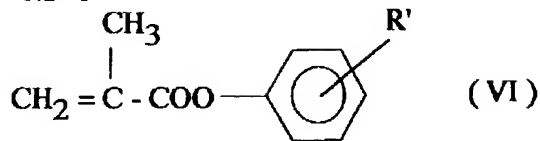
【化6】



3

および下記一般式(VI)

【化7】



(式中、R'は、アルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基を有するアルキル基または水酸基を有する芳香族炭化水素基を示す)で示される少なくとも1種のモノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項8に記載のコーティング粗製物。

【請求項10】 ポリマー成分(a)が、分子構造中重合可能な不飽和結合を有する化合物との反応生成物である請求項8または9に記載のコーティング粗製物。

【発明の詳細な説明】

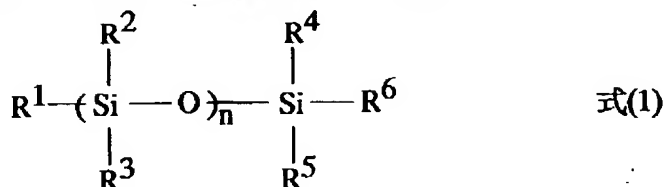
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、保護膜形成に有用な平滑かつ透明な表面を得るコーティング組成物、特にガラスまたは透明材料上に形成されたカラーフィルターの保護膜用コーティング組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、AV機器、パソコン等の電子機器へ液晶表示素子が盛んに応用されている。特に、カラー表示ディスプレイは視認性の良・豊富な情報量等により受容が急激に伸びている。一般に、カラー表示を得るためには、透明なガラス等の基板の上に、例えばモザイク状あるいはストライプ状のカラーフィルターを染色法、印刷法、顔料分散法、電着法等で形成する。カラーフィルターは通常1ミクロン程度に製造されるが、表面にはサブミクロンの段差が生じる。カラーSTNにおいては、この段差は表示品質(色むら等)に影響を与え、表示にムラを生じないようにするには表面平坦度を0.1ミクロン以下に押さえる必要がある。通常、スムーズな表面を得るには熱硬化性のアクリル樹脂をカラーフィルター表面に塗布し、表面を平坦化していた。また、液晶表示素子だけに限らず、固体撮像素子においてもカラーフィルターの表面を保護し、後製造工程で処理される、例えば溶剤、酸、アルカリ溶液等の浸漬処理、または電極層をスパッタリングにより形成する際に発生する高温などの過酷な条件からカラーフィルターを保護する保護膜を設ける必要がある。

【0003】この保護膜は、平滑であり、かつ強靱であ\*



【0009】(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一であるかまた※50※は異なり、非置換のアルキル基、または置換基としての

4

\*ること、透明性に優れていること、長期にわたって変色、変質をしない耐熱性、耐薬品性に優れていることが要求される。このような要求を満たすものとして、エポキシ系共重合体を含む熱硬化性樹脂が用いられている。一方、MD(ミニディスク)、CD(コンパクトディスク)等のマスター基板について、その作製工程中、搬送作業上、表面を保護するための優れた保護膜が求められている。保護膜材料は、簡易に塗布でき、マスター基板の表面を機械的かつ化学的に(防水、酸素遮断)に保護し、さらに容易に剥離できることが必要である。

【0004】コーティング組成物に関するものではないが、特開平6-273616号公報には、光重合開始剤と熱または光によるオルガノポリシロキサン化合物同士の高分子化反応を利用した感光性樹脂組成物が報告されており、耐熱性、透明性の向上が記載されている。また、特開平7-11132号公報には、密着性を向上させるために樹脂自体を予めシロキサン変性させることで、色の濁りのないカラーフィルター用着色ペーストが得られることが報告されている。しかし、この技術は、合成工程が増えるために、多大な費用を要するという欠点を有している。

【0005】上記公報は、保護膜についてオルガノ(ポリ)シロキサンを使用することは全く示唆していない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の従来の保護膜が、抱えている諸問題、例えば、感光性保護膜の活性線照射後における現像時間の許容範囲が不十分なために現像工程でのバラツキが生じたり、また、保護膜にとって特に重要な特性である平坦性および基板やカラーフィルターとの密着性についても、従来の保護膜は、十分満足 of 特性が得られていなかった。本発明は、かかる諸問題を解決するためのもので、安価で高信頼性および平坦性・密着性の高い材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するために、本発明は、次のような組成を有する混合物を用いることにより、耐熱性、耐薬品性、透明性、平坦性、密着性等に優れた保護膜を提供することができた。すなわち、本発明は、(a)ポリマー、(b)溶剤を必須成分とするコーティング組成物において、下記一般式

(1)

【0008】

【化8】

5

アミノ基、シアノ基、水酸基、 $\alpha$ -メルカプト基またはグリシジル基で置換されたアルキル基、非置換のフェニル基、またはジメチルシリル基で置換されたフェニル基、(p-アクリロキシメチル)フェネチル基、アルキルフェネチル基、ベンジル基、ビニル基よりなる群から選択される基であり、 $R^2 \sim R^5$ は、同一であるかまたは異なり、水素原子、アルキル基、アリール基、フルオロアルキル基；またはアルキル基またはアリール基で置換されたシロキサン基であり、 $n$ は、1~13の整数、好ましくは1~9の整数である)で表されるオルガノシロキサン化合物の少なくとも一種を含むコーティング組成物に関する。

【0010】また、該コーティング組成物が(c)熱架橋剤をさらに含む熱硬化性コーティング組成物も提供される。また、該熱硬化性コーティング組成物のうち

(a)ポリマーがアルカリ水溶液に可溶または少なくとも膨潤するポリマーであって、かつさらに(d)活性線照射重合開始剤を含む感光性コーティング組成物も提供される。該感光性コーティング組成物は、さらに(e)重合可能な不飽和結合を有する化合物を含むことが好ましい。

【0011】本発明により、従来の保護膜が抱える問題点が解決される。本発明で好ましく使用されるオルガノシロキサン化合物は、一般式(1)において、 $R^1$ および $R^6$ が置換されていてもよい炭素数1~20、好ましくは1~10のアルキル基であって、ここで好ましい置換基としてはアミノ基、水酸基、 $\alpha$ -メルカプト基、シアノ基が挙げられる。

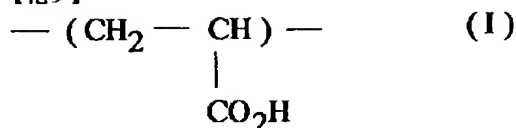
【0012】また、シロキサンの重合度( $n$ )が大きすぎると十分な効果が得られない。シロキサンの重合度は、1~13、好ましくは1~9、特に1~5である。選ばれるオルガノシロキサン化合物の添加量は、非溶媒成分に対して0.1~20重量%、好ましくは0.2~10重量%である。(a)のポリマーとしては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンまたはその誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルヒドロキシベンゾエート、カルボキシ基含有(メタ)アクリル系樹脂、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルの共重合体、さらにこれらの重合体に重合可能な不飽和結合を導入したものなど、アルカリ水溶液に可溶もしくは少なくとも膨潤するポリマーや、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂が挙げられる。特にエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポクロロヒドリン樹脂等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂が挙げられる。

【0013】ポリマー成分(a)が、少なくとも下記一般式(I)または(II)

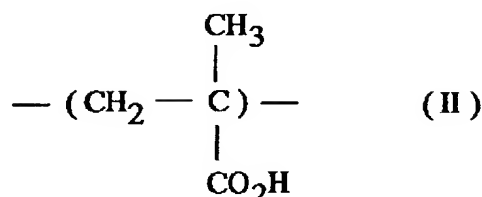
【0014】

6

【化9】



10



【0015】で示されるセグメントを含む重合体であることが好ましい。特に、ポリマー成分(a)が、少なくともアクリル酸および/またはメタクリル酸と、下記一般式(III)

【0016】

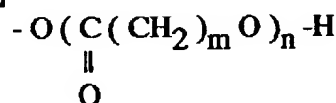
【化10】



【0017】(式中、Rは、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基もしくは下記一般式

【0018】

【化11】



【0019】(式中、 $m$ は1~10の整数であり、 $n$ は1~5の整数である)で示される基を有するアルキル基または水酸基を有する芳香族炭化水素基を示す)、下記一般式(IV)

【0020】

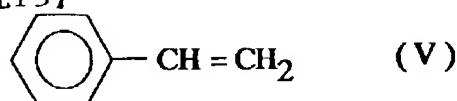
【化12】



【0021】(式中、Rは、前記と同じ基を意味する)、下記一般式(V)

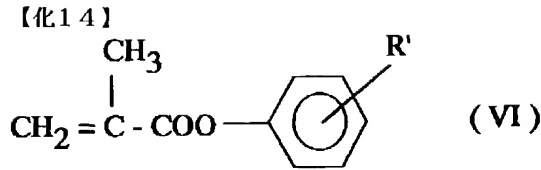
【0022】

【化13】



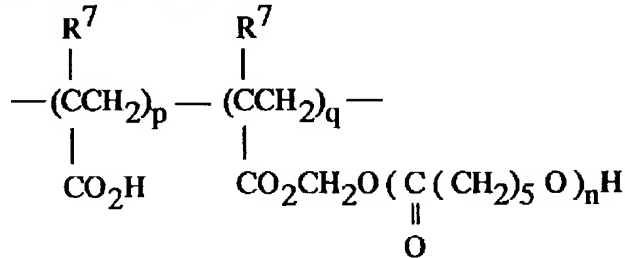
【0023】および下記一般式(VI)

50 【0024】



【0025】(式中、R'は、アルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基を有するアルキル基または水酸基を有する芳香族炭化水素基を示す)で示される少なくとも1種のモノマーとの共重合体であることが好ましい。本発明において、一般式(III)～(VI)中のアルキル基とは、好ましくは炭素数が1～15であるアルキル基、特に好ましくは炭素数が1～10であるアルキル基を意味する。

【0026】殊に、ポリマー成分(a)が、分子構造中重合可能な不飽和結合を有する化合物との反応生成物で\*



【0028】(式中、R'は、水素原子もしくはメチル基を意味し、p、qは重合度を意味し、nは1～5の整数を意味する)、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体等が挙げられる。(b)の溶剤としては、エチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)、エチルラクテート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテル等が用いられ、単独あるいは混合溶剤いずれの形で用いてもよい。なお、本発明の混合物には、さらに安定剤、可塑剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0029】(c)の熱架橋剤としては、ブロック化イソシアネートあるいはアルコキシ、アシロキシのような同種または異種の少なくとも二つの残基を有する化合物、例えばビスー、トリスーまたはテトラー(ヒドロキシメチル)置換芳香族化合物または複素環式芳香族化合物、ビスー、トリスーまたはテトラー(アセトキシメチル)置換芳香族化合物または複素環式芳香族化合物、N-ヒドロキシメチル基を有するメラミン、N-アルコキシメチル基を有するメラミンまたはN-アシロキシメチル基を有するメラミンや、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ基を含む化合物、ポリビニルブチラール等のアセタール樹脂が用いられる。これらは単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0030】ブロック化イソシアネートとして、例えば※50

\*あることが好ましい。また、さらに好ましくは、例えば(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、例えばポリ(メタクリル酸-c-o-メタクリル酸メチル)、ポリ(メタクリル酸-c-o-アクリル酸メチル)、ポリ(メタクリル酸-c-o-アクリル酸ブチル)、ポリ(アクリル酸-c-o-メタクリル酸メチル)、ポリ(アクリル酸-c-o-アクリル酸メチル)、ポリ(メタクリル酸-c-o-ベンジルメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-c-o-ヒドロキシメチルメタクリレート)、等(メタ)アクリル酸-ラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、例えば下記一般式

【0027】

【化15】

※イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート等を種々のブロック剤、例えばエタノール、ブタノール、マロン酸ジメチル、イミダゾール、ε-カプロラクタム、メチルセルソルブ、エチレングリコール等でブロック化したものが用いられる。また、ブロック化ヘキサメチレンジイソシアネートの代わりにベンゾイルペルオキシド、パラクロロベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等のペルオキシドも用いられる。

【0031】(d)の活性線照射重合開始剤としては、アジド化合物、ハロメチルオキサゾール系化合物、ハロメチル-s- トリアジン化合物、オニウム塩、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、キサントン類、アセトフェノン誘導体等種々のものが使用できる。アジド化合物の具体例としては、次のものが挙げられる。

【0032】4,4'-ジアジドスチルベン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸-N,N'-ジエチルアミド、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸-N'-プロピルヒドロキシアミド、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸-N,N'-ジエチルアミド、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウム塩等のアジドスチルベン類およびその誘導体；2,6-ジ-(p-アジドベンザル)-シクロヘキサノン、2,6-ジ-(p-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジ-(p-アジドベンザル)-4-tert-アミルシクロヘキサノン、2,6-ジ-

-(p-アジドシンナミリデン)-4-tert- アミノシクロヘキサノン等のアジドベンザルシクロヘキサノン類およびその誘導体; アジドシンナミリデンシクロヘキサノン類及びその誘導体; p-アジドベンザルアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトン、4,4'-ジアジドカルコン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン-2'-スルホン酸-N,N-ジエチレンオキシエチルアミド、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-アセトン-2,2'-ジスルホン酸-N,N-ジエチレンオキシエチルアミド等のアジドベンザルケトン類およびその誘導体等。

【0033】また、ポリマー鎖にアジド基を導入したものを用いることもできる。ハロメチルオキサゾール系化合物としては、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール等が挙げられる。

【0034】また、ハロメチル-s- トリアジン化合物としては、特にトリハロメチル-s- トリアジン化合物、例えば2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチリル-s- トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1,3-ブタジエニル)-s- トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-フェニルスチリル)-s- トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-スチリル-s- トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-フェニル-s- トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(2'-(5'-メチルフリル)エチリデン)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s- トリアジン、2(2'-フリルエチリデン)-4,6-(トリクロロメチル)-s- トリアジン、5,7-ビス(トリプロモメチル)-s- トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン等が挙げられる。

【0035】これらは、単独で用いてもよいし、複数組み合わせ用いてもよい。また、ベンゾインエーテル類としては、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。ベンゾフェノン類としては、例えばアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、ミヒラーズケトン、o-ベンゾイルメチルベンゾエート等が挙げられる。キサントン類としては、例えばキサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-アルキルチオキサントン、2,4-ジアリルチオキサントン等が挙げられる。

【0036】アセトフェノン誘導体としては、例えばアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等が挙げられる。オニウム塩としては、種々のスルホニウム塩、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩が挙げられ、具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンジル-4-ヒドロ

キシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、 $\alpha$ -ナフチルメチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート(またはヘキサフルオロアンチモネート)、ジフェニル- $\gamma$ -ブチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルメトキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ- $\gamma$ -ブチルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート(またはヘキサフルオロアンチモネート、またはテトラフルオロボレート)、メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、アミノフェニルベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート、ピレンジアゾニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

【0037】これらは単独で用いてもよいし、複数組み合わせ用いてもよい。また、(d)成分の活性線照射重合開始剤の感度向上のために増感剤を組み合わせ用いてもよい。増感剤としては、2-ニトロフルオレン、2,4,7-トリニトロフルオレン、ベンズアンスロン、ピクラミド、1,2-ベンズアンスラキノン、11-クロロ-6-ヒドロキシベンズアンスロン、フェナンスランキノン、4-(4-ブトキシフェニル)-2,6-ジフェニルチオピリリウムパークレート等が例示される。

【0038】(e)の重合可能な不飽和結合を有する化合物としては、種々のビニルモノマー、ビニルオリゴマーを例示できる。具体的には、アクリレートモノマー、メタクリレートモノマー等が挙げられ、エチレングリコールやトリメチロールアロパノールのような多価アルコールとアクリル酸およびメタクリル酸とのエステル、ポリビニルアルコールのようなアルコール性水酸基をもつポリマーやオリゴマーとの上記エステルも含まれる。また、アクリレートメラミン、メタクリレートメラミン、ウレタンメタクリレート、ウレタンアクリレート等も本発明に含まれる。より具体的には、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールエタンテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート等が挙げられる。

【0039】これらは単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせ用いてもよい。本発明のコーティング組成物、特にカラーフィルター保護膜用コーティング組成物には、レベリング剤を添加することが好ましい。レベリング剤添加によって、より良好な表面の平坦性が得られる。このレベリング剤としては、例えばシラン系レベリング剤として、ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン系のBYK300、BYK301、BYK306、BYK307、BYK335、BYK330、BYK33

1、BYK341、BYK344、BYK346、BYK302、BYK164等、ポリエーテル変性ジメチルアルキルポリシロキサン系のBYK320、BYK325、BYK077、ポリエステル変性ジメチルアルキルポリシロキサン系のBYK370、ポリエステル変性メチルアルキルポリシロキサン系のBYK322、BYK075が挙げられる(全てビーワイケイ・シェミー(BYK CHEMIE)社製)。

【0040】また、フッ素系レベリング剤としては、フルオロアルキルカルボン酸、N-パーフルオロオクタン  
スルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[ $\omega$ -フル  
オロアルキルオキシ]-1-アルキルスルホン酸ナトリ  
ウム、パーフルオロカルボン酸、パーフルオロオクタン  
スルホン酸ジエタノールアミド、パーフルオロアルキル  
スルホンアミドプロピトリメチルアンモニウム塩、モ  
ノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステル等が挙げ  
られる。

【0041】本発明のコーティング組成物をMD、CD  
等のマスター基板用保護膜に用いる場合、熱架橋剤、重  
合開始剤等を含まなくてもよい。組成物をマスター基板  
上にスピンコート、スプレーコート等の適当な方法で、  
0.5~20 $\mu$ mの厚さに塗布し、約60℃で1~10  
分間乾燥することにより保護膜が形成される。作業後、  
保護膜を剥離するには、例えばNMP、 $\gamma$ -ブチロラクト  
ン、アセトン、イソプロピルアミン(IPA)、エチ  
ルアルコール、ブチルアルコール、メチルアルコール、  
ジメチルアセトン等の幅広い有機溶剤を用いて行われ、  
除去を促進するためには超音波槽等の手段をさらに用い  
ることもできる。この保護膜は、200℃程度の耐熱性  
があり、機械的強度もある。また、簡易に塗布、剥離可  
能である。

【0042】本発明の熱硬化性コーティング組成物およ  
び感光性コーティング組成物は、主にカラーフィルター  
保護膜として用いられる。本発明の組成物を基材に、例  
えばカラーフィルターを形成したガラス基板上に適用す  
る方法としては、スプレー、流し塗り、ロール塗布、ス  
ピンコート、ディップ塗布により、例えば0.5~10  
 $\mu$ mの厚さに塗布することができる。次いで、溶剤を蒸  
発により除去し、パターン形成用材料を基板上に残す。  
溶剤の除去は、所望により加熱もしくは減圧により促進  
することができる。加熱温度は、上記形成用材料および  
基材の劣化が起こらないことが重要であり、例えば15  
0℃まで加熱することができる。感光性樹脂の場合、次  
いでその層にパターンを映すように活性線を照射する。  
次いで、その層を現像液で処理し、照射された部分が不  
溶化され、未照射部分を溶解して保護膜パターンを出現  
させる。また、照射、加熱後に現像してもよい。この加  
熱により、例えば感度をさらに向上させることができ  
る。加熱温度としては、パターンの形状、基板の劣化等  
が起こらないことが望ましく、例えば200℃以下で行

うことができる。上記照射に用いる光源としては、例え  
ば190~450nm、好ましくは200~400nm  
領域のUV照射が挙げられ、また電子線あるいはX線照  
射も用いられる。パターン端部の傾斜をなだらかにする  
ために、通常数マイクロメートルのUV照射時に、層表  
面とマスクとの距離をおいて活性線照射してもよい。上  
記層表面とマスク間の距離は、所望する形状によって異  
なるが、一般に0.2~200 $\mu$ mである。また、ステ  
ッパー、ミラープロジェクション等の活性線照射装置を  
用いて、パターンの結像位置を層の上下に調節してパタ  
ーン端部の傾斜をなだらかにすることも可能である。

【0043】現像により得たパターンをさらに加熱ある  
いは、活性線照射等により硬化させ、耐クラック性、耐  
溶剤性等を向上させることが好ましい。前記において現  
像液としては、例えばアルカリ金属および/またはアル  
カリ土類金属、特にアンモニウムイオンのケイ酸塩、メ  
タケイ酸塩、水酸化物、リン酸水素塩、アンモニア等を  
使用する。なお、金属イオンを含まない現像剤として、  
例えばUSP4,729,941号、EP-A62,7  
33号明細書等に記載の公知のものを使用することがで  
きる。また、現像液に界面活性剤、洗浄剤、有機溶剤等  
を添加してもよい。上記目的で現像液に添加するものと  
しては、例えばノニオン系活性剤、イオン系活性剤、ア  
ルコール、カルボン酸、アミンおよびそれらの誘導体が  
挙げられ、具体的には、ポリアルキレングリコールおよ  
びそのエステル、ポリオキシアルキレン、多価アルコー  
ルエステルアルキレンオキシド付加物、アルコールアル  
キレンオキシド付加物、アルキルフェノールアルキレ  
ノキシド付加物、スルホン酸エステル、スルホン酸塩、カ  
ルボン酸エステル、カルボン酸塩、アルキルアミドアル  
キレンオキシド付加物、アルキルアミン等が挙げられ  
る。これらは単独で添加してもよいし、二種以上組み合  
わせて添加してもよい。なお、この場合の添加量は、好  
ましくは現像液に対して0.1~0.3重量%である。

【0044】熱硬化性樹脂の場合は、同様に塗布後、保  
護膜パターンに不要な部分を払拭法により除去する。払  
拭法として、市販の機械を用いて布またはブラシにより  
コーティング層の不要部分を拭き取る方法がある。10  
0℃前後で溶剤乾燥後、190℃~250℃においてホ  
ットプレート上で10分から20分間熱処理し、耐熱  
性、耐薬品性の優れた保護膜を得ることができる。感光  
性樹脂の場合も、現像後190℃から250℃において  
ホットプレート上で10分から20分間熱処理すること  
により、耐熱性、耐薬品性の優れた保護膜を得ることが  
できる。

【0045】本発明に従ってオルガノシロキサン化合物  
を添加することにより、感光性樹脂保護膜ないし熱硬化  
性樹脂保護膜では、現像時間の許容範囲が広がり、また  
密着性が向上したが、これらはすべて基板と保護膜との  
密着性で説明がつくと考えられる。すなわち現像時間の

許容範囲が狭いのは、基板との接着が弱く現像中に現像液が基板と保護膜またはカラーフィルターと保護膜の間に入り込み、剥離を起こすためと推定される。本発明に従って化合物を添加することにより、基板またはカラーフィルターとの界面の接着性が改善され、現像時間の許容範囲および密着性が改善されると考えられる。

\* 【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

感光性コーティング組成物として下記の試料を作成した：

ポリマーI（メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体のグリシジルメタクリレート付加物：酸価80、分子量20000、二重結合当量500）：91g  
 ブロック化ヘキサメチレンジイソシアネート（コロネート2507（日本ポリウレタン製））：3g  
 2，4-ビス（トリクロロメチル）-6-スチリル-s-トリアジン：5g  
 1，3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（東芝シリコン社TSL9306：分子量248.5）：1g

上記組成物に対して溶剤としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを加え、上記非溶媒成分が20重量%含有される組成物を調製した。

【0047】上記組成物をそれぞれ1.2μmのカラーフィルターを形成した基板上に膜厚1.5μmにスピコートし、次いでホットプレート上で100℃で1分間乾燥させた。該感光性コーティング層を所定のマスクを介して高圧水銀灯で約100μmのPROXIMITY露光を行った。次いで、パターン露光した感光性コーティング層※

※を、0.05NのTMAHで現像してパターンを得た。その後、230℃のホットプレート上で10分間熱硬化した。これによって、密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、またエッジの緩やかな保護膜パターンが得られた。

実施例2

感光性コーティング組成物として下記の試料を作成した：

ポリマーI：84g  
 ブロック化ヘキサメチレンジイソシアネート（コロネート2507（日本ポリウレタン製））：3g  
 ヘキサメトキシメチルメラミン：7g  
 2，4-ビス（トリクロロメチル）-6-スチリル-s-トリアジン：5g  
 1，3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン：1g

上記組成物に対して溶剤としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを加え、上記非溶剤成分が20重量%含有される組成物を調製した。PROXIMITY露光・現像を行った。これによって、密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、またエッジの緩やかなパターン★

★ンが得られた。

実施例3

感光性コーティング組成物として下記の試料を作成した：

ポリマーI：82g  
 トリメトキシメチルトリ（2-ヒドロキシエチルアクリレートメチル）メラミン：3g  
 2，4-ビス（トリクロロメチル）-6-スチリル-s-トリアジン：5g  
 ブロック化ヘキサメチレンジイソシアネート（コロネート2507（日本ポリウレタン製））：9g  
 1，3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン：1g

上記組成物に対して溶剤としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを加え、上記非溶剤成分が20重量%含有される組成物を調製した。PROXIMITY露光・現像を行った。これによって、密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、またエッジの緩やかなパターン☆

☆ンが得られた。

実施例4

感光性コーティング組成物として下記の試料を作成した：

ポリマーI：82g  
 トリメトキシメチルトリ（2-ヒドロキシエチルアクリレートメチル）メラミン：3g  
 2，4-ビス（トリクロロメチル）-6-スチリル-s-トリアジン



15

16

: 5g

ブロック化ヘキサメチレンジイソシアネート (コロネート2507 (日本ポリウレタン製)) : 9g

1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン: 1g

上記組成物に対して溶剤としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを加え、上記非溶剤成分が28重量%含有される組成物を調製した。PROXIMITY 露光・現像を行った。これによって、密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れたパターンが得られた。特に耐薬品性については、0.5Nの水酸化ナトリウム水溶液に10

\*は、エッジ部スロープの電子顕微鏡写真である。スロープの傾斜角度は、0.05N水酸化カリウム・40秒であった。この曲線から明らかなように臨界光強度は、200mjであり、高感度の感光性を有していることがわかる。

#### 実施例5

熱硬化性コーティング組成物として下記の試料を作成した:

ポリマーI : 92g

ビスフェノールA型エポキシロヒドリン : 5g

ブロック化ヘキサメチレンジイソシアネート (コロネート2507 (日本ポリウレタン製)) : 2g

1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン: 1g

上記組成物に対して溶剤としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを加え、上記非溶剤成分が20重量%含有される組成物を調製した。

【0048】前記の組成物をそれぞれ1.2μmのカラーフィルターを形成した基板上に膜厚1.5μmにスピンコートし、次いでホットプレート上で100℃で1分間乾燥させた。その後、230℃のホットプレート上で15分間熱硬化した。このようにして得た保護膜パターンは、密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、また400nm以上の可視光において透明性の良い保護膜が得られた。

#### 実施例6

実施例1で示された感光性コーティング組成物中に0.25gのレベリング剤BYK164を混合し、組成物を調製した。上記組成物を、実施例1と同様にして、PROXIMITY 露光・現像を行った。表面平坦性は、±0.1μmから±0.05μmに改善され、密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れたエッジの緩やかなパターンが得られた。

#### 実施例7

実施例5の熱硬化性コーティング組成物中に0.25gのレベリング剤BYK164を混合し、組成物を調製した。上記組成物を、実施例1と同様に成膜した。これにより、表面平坦性は、±0.1μmから±0.05μmに改善され、密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性、透明性の優れた保護膜が得られた。

#### 実施例8

実施例1の組成物において、ポリマーIの代わりに以下のポリマーを用いた以外は、実施例1と同様にして感光性コーティング組成物を調製し、PROXIMITY 露光・現像を行った。密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400μm以上の可視光において透明性の良いエッジの緩やかなパターンが得られた。

#### ※ポリマー

1. ポリ (メタクリル酸) 0.25-c o- (ベンジルメタクリレート) 0.75

分子量: 約30,000

2. ポリ (メタクリル酸) 0.3-c o- (メチルメタクリレート) 0.7

分子量: 約25,000

3. ポリ (スチレン) 0.8-c o- (メタクリル酸) 0.2

分子量: 約15,000

4. ポリ (メタクリル酸) 0.2-c o- (ブチルメタクリレート) 0.8

分子量: 約45,000

#### 実施例9

実施例5の組成物において、ポリマーIの代わりに以下のポリマーを用いた以外は、実施例5と同様にして熱硬化性コーティング組成物を調製し、保護膜を得た。密着性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400μm以上の可視光において透明性の良いエッジの緩やかなパターンが得られた。

#### ポリマー

1. ポリ (メタクリル酸) 0.25-c o- (ベンジルメタクリレート) 0.75

分子量: 約30,000

2. ポリ (メタクリル酸) 0.3-c o- (メチルメタクリレート) 0.7

分子量: 約25,000

3. ポリ (スチレン) 0.8-c o- (メタクリル酸) 0.2

分子量: 約15,000

4. ポリ (メタクリル酸) 0.2-c o- (ブチルメタクリレート) 0.8

分子量: 約45,000

※50

## 実施例10

実施例1の組成物において、用いられたオルガノシロキサンに代わり以下の $\alpha$ 、 $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(東芝シリコン社、TSL9386、分子量:802、平均重合度8)を用いた以外は、実施例1と同様にして感光性コーティング組成物を調製し、PROXIMITY露光、現像を行った。密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400 $\mu$ m以上の可視光において透明性の良いエッジの緩やかなパターンが得られた。

## 実施例11

実施例5の組成物において、用いられたオルガノシロキサンの代わりに以下の $\alpha$ 、 $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(東芝シリコン社、TSL9386、分子量:802、平均重合度8)を用いた以外は、実施例5と同様にして熱硬化性コーティング組成物を調製し、保護膜を得た。密着性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400 $\mu$ m以上の可視光において透明性の良いエッジの緩やかなパターンが得られた。

## 実施例12

ポリマーI99gおよび1,3-ビス(3-アミノプロ

ピル)テトラメチルジシロキサン1gからなる組成物に対して、溶剤としてアロピレングリコールメチルエーテルアセテートを加え、上記非溶剤成分が20重量%含有される組成物を調製した。該組成物を、スプレー法によりMD用マスター基板に10 $\mu$ m前後に塗布し、60℃で乾燥し、保護膜を形成した。その後、保護膜付MD用マスター基板表面を搬送環境下に曝した。アセトンに浸漬し、約15分で膜を除去した。また、膜の除去を促進するために、超音波槽中で、アセトンに浸漬したところ約1分で膜が除去できた。上記保護膜は、機械的ダメージに対して十分な強度を示し、また、密着性が高くかつアセトン等の有機溶媒で容易に除去でき、作業上好適であった。

## 【0049】

【発明の効果】本発明の感光性コーティング組成物およびその層形成工程は、前記構成とすることにより、密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性、耐熱性、平滑性の優れた保護膜として用いることができ、工業上の利用価値は極めて大きい。また、従来困難と考えられていた端部の緩やかなエッジが実現でき、導電性膜の断線等の問題が生じなかった。

## 【手続補正書】

【提出日】平成8年9月6日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項9

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項9】ポリマー成分(a)が、少なくともアクリル酸および/またはメタクリル酸と、下記一般式(II)

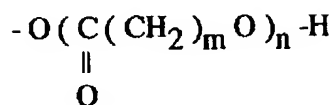
I)

【化1】



(式中、Rは、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基もしくは下記一般式

【化2】



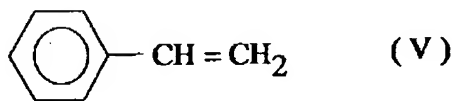
(式中、mは1~10の整数であり、nは1~5の整数である)で示される基を有するアルキル基または水酸基を有する芳香族炭化水素基を示す)、下記一般式(IV)

【化3】



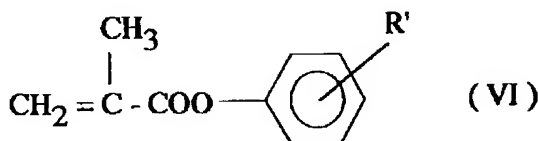
(式中、Rは、前記と同じ基を意味する)、下記一般式(V)

【化4】



および下記一般式(VI)

【化5】



(式中、R'は、アルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基を有するアルキル基または水酸基を有する芳香族炭化水素基を示す)で示される少なくとも1種のモノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項8に記載のコーティング組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項10

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項10】 ポリマー成分(a)が、分子構造中重合可能な不飽和結合を有する化合物との反応生成物である請求項8または9に記載のコーティング組成物。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C09D 183/04  
201/08  
// C08F 290/06

識別記号  
PMU  
PDF  
MRS

FI  
C09D 183/04  
201/08  
C08F 290/06

PMU  
PDF  
MRS

(71)出願人 597143498  
Rothausstrasse 61, CH  
-4132 Muttenz, Switze  
rland

(72)発明者 野崎 優子  
埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストイ  
ングストリー株式会社 先端材料技術研究  
所内

(72)発明者 山口 英将  
埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストイ  
ングストリー株式会社 先端材料技術研究  
所内

(72)発明者 南條 有紀  
埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストイ  
ングストリー株式会社 先端材料技術研究  
所内